

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01D 53/94

B01J 23/54 B01J 23/58



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03120787.1

[43] 公开日 2003 年 10 月 1 日

[11] 公开号 CN 1445015A

[22] 申请日 2003.3.19 [21] 申请号 03120787.1

[30] 优先权

[32] 2002.3.19 [33] JP [31] 76598/2002

[32] 2003.2.4 [33] JP [31] 27034/2003

[71] 申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 蜂须贺一郎

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 净化废气用催化剂

[57] 摘要

净化废气用催化剂可抑制与基材反应的活性成分如碱金属向基材迁移,从而防止基材的强度如耐热冲击性降低。在生产中,首先在基材上形成主要由与活性成分具有高反应性的氧化物构成的第一氧化物层。其次在第一氧化物层上形成主要由与活性成分具有低反应性的氧化物构成的第二氧化物层。然后在第二氧化物层上形成至少负载有贵金属和活性成分的催化剂层。第二氧化物层抑制活性成分的迁移,第一氧化物层由于其反应捕获穿过第二氧化物层的一些活性成分。

1. 一种净化废气用催化剂，包含载体基材和催化剂层，该催化剂层是通过将至少与所述载体基材具有反应性的活性成分和贵金属负载在多孔氧化物上形成的，其中所述催化剂进一步包含：

第一氧化物层，它形成在所述载体基材的表面上并主要由与所述活性成分具有高反应性的氧化物构成，和

第二氧化物层，它形成在所述第一氧化物层的表面上并主要由与所述活性成分具有低反应性的氧化物构成，以及

所述催化剂层形成在所述第二氧化物层的表面上。

2. 如权利要求1所述的净化废气用催化剂，其中所述活性成分是碱金属。

3. 如权利要求2所述的净化废气用催化剂，其中所述与所述活性成分具有高反应性的氧化物是至少一种选自 Si、P、W 和 Ti 的金属的氧化物。

4. 如权利要求2所述的净化废气用催化剂，其中所述与所述活性成分具有低反应性的氧化物是至少一种选自 Al、Zr、Ce 和 Y 的金属的氧化物。

5. 如权利要求1-4任一项所述的净化废气用催化剂，其中所述第一氧化物层和所述第二氧化物层都不包括贵金属。

6. 如权利要求1所述的净化废气用催化剂，其中所述第一氧化物层的厚度为 5-40 $\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求1所述的净化废气用催化剂，其中所述第二氧化物层的厚度为 5-40 $\mu\text{m}$ 。

8. 如权利要求1所述的净化废气用催化剂，其中所述第一氧化物层与所述第二氧化物层的总厚度为 100 $\mu\text{m}$  或以下。

## 净化废气用催化剂

### 发明背景

#### 发明领域

本发明涉及一种用于汽车发动机排气系统的净化废气用催化剂，更具体地涉及一种具有优异强度如耐热冲击性的净化废气用催化剂。

#### 背景技术

近年来，由二氧化碳导致的全球性变暖已成为问题，减少二氧化碳排放量已成为一项亟待解决的任务。在汽车领域中，也已要求降低废气中二氧化碳的含量，且人们已经开发出在氧气过量的气氛中燃烧稀燃料料的稀燃发动机。由于这些稀燃发动机的优越燃料经济性，因此它们可抑制二氧化碳排放量。

人们已开发出用于这些稀燃发动机的系统并已将其投入实际应用，在该系统中空气/燃料混合物一般在稀燃料条件下，即在氧气过量的气氛中燃烧，但是在化学计量至浓燃料条件下不连续燃烧，使废气呈还原气氛并将 $\text{NO}_x$ 还原成无毒物质。作为最适合该系统的催化剂，已开发出利用 $\text{NO}_x$ 吸附组分的 $\text{NO}_x$ 吸附还原型催化剂，该吸附组分吸附稀燃料气氛中的 $\text{NO}_x$ ，并在化学计量至浓燃料气氛中释放吸附的 $\text{NO}_x$ 。

例如，日本未审查专利公开(KOKAI)号 5-317,652 提出了一种净化废气用催化剂，该催化剂中 Ba 或其它碱土金属和 Pt 负载在多孔氧化物如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上。日本未审查专利公开(KOKAI)号 6-031,139 提出了一种净化废气用催化剂，该催化剂中 K 或其它碱金属和 Pt 负载在多孔氧化物如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上。日本未审查专利公开(KOKAI)号 5-168,860 提出了一种净化废气用催化剂，该催化剂中 La 或其它稀土元素和 Pt 负载在多孔氧化物如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上。

在使用这些  $\text{NO}_x$  吸附还原型催化剂时,通过将空气/燃料比例从稀燃料侧脉动地控制成化学计量至浓燃料侧,使废气从稀燃料气氛脉动地变为化学计量至浓燃料气氛。因此,  $\text{NO}_x$  通过  $\text{NO}_x$  吸附组分吸附在稀燃料侧,吸附的  $\text{NO}_x$  在化学计量至浓燃料侧释放出来,与还原组分如废气中含有的大量烃类(HC)和一氧化碳(CO)反应而被净化。因而,可高效率地净化甚至来自稀燃发动机的废气中的  $\text{NO}_x$ 。也可有效地净化废气中的 HC 和 CO,这是由于 HC 和 CO 不仅被贵金属氧化,而且还用于还原  $\text{NO}_x$ 。

顺便提一下,净化来自汽车发动机的废气的催化剂必须稳定地保持在汽车的废气通道中,以增加废气与催化剂组分的接触面积,同时必须尽可能地抑制压力损失的增加。为了满足这些要求,通常使用由  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合氧化物如堇青石形成的蜂窝状载体基材,并经常使用整体式催化剂,该催化剂包含这种载体基材和催化剂层,后者是通过将催化组分负载在多孔氧化物上而形成在载体基材表面上的。

然而,已经证明的是,用碱金属作为  $\text{NO}_x$  吸附组分,  $\text{NO}_x$  吸附还原型整体式催化剂在其使用过程中会发生载体基材劣化,当与其它催化剂如三元催化剂相比较时,强度如耐热冲击性降低。例如,在净化废气用  $\text{NO}_x$  吸附还原型催化剂的情况下一该催化剂用结构性成员如由  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合氧化物构成的堇青石作为基材,具有通过将贵金属和碱金属负载在多孔氧化物如氧化铝上形成的催化剂层—其热膨胀系数比不包括任何碱金属的催化剂要大。由于热膨胀系数较大,因此耐热冲击性较低,强度也较低。

对具有大热膨胀系数的催化剂中负载的碱金属的分布的研究表明,甚至在基材中也存在碱金属。因此,已阐明强度降低的原由在于以下事实:碱金属与在催化剂层与基材的边界中的基材组分(尤其是  $\text{SiO}_2$ )反应,这改变了基材的复合氧化物的组成。

就此而论,日本未审查专利公开(KOKAI)号 2000-279,810 提出了一种净化废气用催化剂,该催化剂具有位于负载有贵金属和  $\text{NO}_x$  吸附组分的催化剂层与基材之间的氧化锆层。由于氧化锆几乎不与碱金属反应,因此氧化锆层抑制碱金属迁移到基材中。因而可抑制基材强度的降低。

然而,日本未审查专利公开(KOKAI)号 2000-279,810 公开的净化废气用催化剂仍旧存在这样的问题:氧化锆层在氧化锆粒子之间不可避免地存在孔,碱金属穿过这些孔,到达基材并与基材反应,这导致基材强度的降低。

### 发明概述

本发明是在这些情况下开发的。本发明的目的是抑制与载体基材反应的活性成分的迁移,从而防止诸如载体基材强度降低的问题。

解决了上述问题的净化废气用催化剂包含载体基材和催化剂层,该催化剂层是通过将至少与载体基材具有反应性的活性成分和贵金属负载在多孔氧化物上形成的,其中该催化剂进一步包含第一氧化物层和第二氧化物层,其中第一氧化物层形成在载体基材的表面上并主要由与活性成分具有高反应性的氧化物构成,第二氧化物层形成在第一氧化物层的表面上并主要由与活性成分具有低反应性的氧化物构成,催化剂层形成在第二氧化物层的表面上。

由于碱金属是典型的活性成分,因此理想的是,与活性成分具有高反应性的氧化物是至少一种选自 Si、P、W 和 Ti 的金属的氧化物。亦理想的是,与活性成分具有低反应性的氧化物是至少一种选自 Al、Zr、Ce 和 Y 的金属的氧化物。

进一步理想的是,第一氧化物层和第二氧化物层都不包括贵金属。

在本发明的净化废气用催化剂中,催化剂层包括活性成分如碱金属,它至少与载体基材具有反应性,第一氧化物层和第二氧化物层按顺序从载体基材开始形成在载体基材与催化剂层之间。在迁移过程中,催化剂层中的活性成分首先穿过第二氧化物层。然而,第二氧化物层主要由与活性成分具有低反应性的氧化物构成,因此活性成分向第一氧化物层的迁移受到抑制。大部分活性成分留在催化剂层中,具有高转化效率。

穿过第二氧化物层的孔的一些活性成分到达第一氧化物层。由于第一氧化物层主要由与活性成分具有高反应性的氧化物构成,因此到达第一氧化物层的大部分活性成分由于其与该氧化物反应而在那里被捕获,活性成

分向载体基材的迁移受到抑制。由于第二氧化物层抑制大部分活性成分的迁移，因此即使第一氧化物层的粒子之间存在孔，到达第一氧化物层的活性成分的绝对量也是较少的，且因此穿过第一氧化物层的孔并到达载体基材的活性成分的量就更少。因此，与载体基材反应的活性成分的量极少，可大大抑制载体基材强度的降低。

应该指出的是，甚至在仅具有催化剂层的净化废气用的常规催化剂的情况下，负载在催化剂层中的所有活性成分如碱金属不都向载体基材迁移，只有几个百分点的负载的活性成分向载体基材迁移。然而，例如当活性成分是碱金属时，载体基材中  $\text{SiO}_2$  的绝对量远远大于迁移的碱金属的绝对量，因此几乎所有迁移的碱金属与载体基材反应，从而降低载体基材强度。

另一方面，在本发明的净化废气用催化剂的情况下，即使只有几个百分点的负载的活性成分向载体基材迁移，迁移也受第二氧化物层的抑制，因此穿过第二氧化物层的活性成分的量较少。而且，由于所有穿过第二氧化物层并到达第一氧化物层的活性成分大部分与第一氧化物层的氧化物反应，因此到达载体基材的活性成分的量更少。因而，可可靠地抑制载体基材强度的降低。

因此，在本发明的净化废气用催化剂的情况下，可可靠地抑制载体基材强度的降低。同时，由于活性成分的迁移受第二氧化物层的抑制，因此留在催化剂层中的活性成分的量比常规催化剂的要大。因此，本发明催化剂可具有高  $\text{NO}_x$  吸附能力，如日本未审查专利公开(KOKAI)号 2000-279,810 中公开的催化剂的  $\text{NO}_x$  吸附能力，且具有高  $\text{NO}_x$  转化效率。

载体基材的实例包括  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合氧化物如堇青石、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。理想的是使用  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合氧化物，它们在耐热性方面特别优异。该载体基材的形状无特别限制，只要它与废气具有大接触面积即可，它们可为蜂窝状、泡沫状、网状和粒状。也可使用涂有  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合氧化物粉末或其它上述氧化物的蜂窝状金属箔基材作为载体基材。

通过将至少与载体基材具有反应性的活性成分和贵金属负载在多孔氧

化物上,形成催化剂层。多孔氧化物可不同地选自  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  等。可使用仅仅一种这些氧化物或多种这些氧化物。也可使用多种这些氧化物的复合物。例如,考虑到催化活性,优选至少包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 如果  $\text{TiO}_2$  混入其中,则耐硫中毒性得到改进。如果混入  $\text{CeO}_2$  或  $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$  固溶体,由于其氧气吸附能力使转化效率得以改进。

贵金属可以是选自 Pt、Rh、Pd、Ir、Ru 等的一种或多种元素。负载的贵金属的量优选为约 0.1-20 重量%/升催化剂。

活性成分至少与载体基材具有反应性,并根据载体基材的材质不同而不同。当载体基材含有  $\text{SiO}_2$  时,用碱金属作为典型的活性成分。这样,碱金属起催化剂层中的  $\text{NO}_x$  吸附组分的作用,本发明的净化废气用催化剂起  $\text{NO}_x$  吸附还原型催化剂的作用。

在  $\text{NO}_x$  吸附还原型催化剂的情况下,碱金属的实例是 K、Na、Cs 和 Li,负载的碱金属的量优选为 0.01-1.0mol/升催化剂。当碱金属的量低于这一范围时, $\text{NO}_x$  吸附能力降低。另一方面,当碱金属的量高于这一范围时,穿过第二氧化物层并到达第一氧化物层的碱金属的绝对量变大,且穿过第一氧化物层并到达载体基材的碱金属的量也变大。这可能导致载体基材强度不足。

在  $\text{NO}_x$  吸附还原型催化剂的情况下,除碱金属外也优选使用碱土金属和稀土元素中的至少一种。碱土金属的实例可为 Ba、Be、Ca、Mg 和 Sr。稀土元素的实例可为 Sc、Y、La、Yb、Nd 和 Sm。由于碱土金属或稀土元素不与载体基材如堇青石反应,因此负载的碱土金属或稀土元素的量可与常规催化剂的量一样多,即 0.1-2mol/升催化剂。

第一氧化物层主要由与活性成分具有高反应性的氧化物构成。理想的是,该氧化物易与活性成分反应,并与载体基材和第二氧化物层具有优异的粘结性能。短语“与活性成分具有高反应性的氧化物”使用其相对含义,指与活性成分的反应性高于与第二氧化物层中所使用的氧化物的反应性的氧化物。例如,当 K 作为催化剂层中的活性成分负载时,理想的是使用这样的氧化物:在将负载有 K 的催化剂在 800℃ 下保持 10 小时后,与 K 反

应的反应率为 80 % 或以上。

当活性成分是碱金属时，与活性成分具有高反应性的氧化物的优选实例包括二氧化硅、磷氧化物、钨氧化物和二氧化钛。第一氧化物层可仅由这些氧化物构成，或由这些氧化物与其它氧化物混合构成。其它氧化物的含量理想地为 40 重量 % 或以下。当其它氧化物的含量超过这一范围时，则恐怕碱金属通过其反应被捕获的绝对量不足，且很难抑制碱金属的迁移。

第一氧化物层的理想厚度为 40 $\mu\text{m}$  或以下。厚度超过 40 $\mu\text{m}$  的第一氧化物层不是优选的，这是因为第一氧化物层的性能影响整个催化剂的性能，其结果导致净化性能下降和压力损失增加。另一方面，第一氧化物层的厚度优选至少为 5 $\mu\text{m}$ 。当第一氧化物层的厚度低于 5 $\mu\text{m}$  时，则恐怕活性成分通过其反应被捕获的绝对量不足，且很难抑制活性成分向载体基材的迁移。

例如通过用与活性成分具有高反应性的氧化物粉末洗涂(wash coating)载体基材，然后煅烧施涂后的载体基材而在载体基材表面上形成第一氧化物层。在这种情况下，可通过控制施涂的氧化物粉末的粒径和量形成具有所需厚度的第一氧化物层。理想的是，氧化物粉末的粒径为 5 $\mu\text{m}$  或以下，这是因为当粒径超过 5 $\mu\text{m}$  时，很难形成致密的第一氧化物层，活性成分经由第一氧化物层的孔容易向载体基材迁移。

煅烧温度理想地为 600-1500 $^{\circ}\text{C}$ 。如果在 600 $^{\circ}\text{C}$  以下煅烧，则几乎得不到致密的第一氧化物层，并且活性成分容易穿过孔。当堇青石作为载体基材时，煅烧温度的上限优选设定在 1500 $^{\circ}\text{C}$ ，这是因为堇青石最大耐受 1500 $^{\circ}\text{C}$  的温度。

第一氧化物层在载体基材表面上的形成也可这样进行：通过酸碱反应在载体基材表面上形成金属氢氧化物沉淀，并煅烧它。例如将载体基材浸入硝酸钨水溶液中，向溶液中加入氨，然后使氢氧化钨沉积在载体基质表面上。通过煅烧含有沉积物的载体基材，可在载体基材表面上形成由氧化钨构成的第一氧化物层。

尽管在载体基材如堇青石表面上有许多极细微的凹凸不平之处，上述用氧化物粉末施涂载体基材并煅烧施涂后的载体基材的方法难以在细小孔

穴里面形成第一氧化物层，第一氧化物层可能覆盖细小孔穴并与载体基材的表面形成孔。这种情况下，恐怕活性成分会经由这些孔向载体基材迁移。

因此，特别理想的是通过上述酸碱反应形成第一氧化物层。由于酸碱反应是分子水平上的反应，它得到的沉淀极其细小，因此该沉淀甚至进入载体基材表面上的细小孔穴中，形成第一氧化物层。因此，防止在第一氧化物层与载体基材表面之间形成孔，可进一步抑制活性成分向载体基材迁移。

第一氧化物层的形成也可通过物理气相沉积法或化学气相沉积法来进行。

第二氧化物层主要由与活性成分具有低反应性的氧化物构成。理想的是，该氧化物难以或不与活性成分反应，并与第一氧化物层和催化剂层具有优异的粘结性能。短语“与活性成分具有低反应性的氧化物”使用其相对含义，指与活性成分的反应性低于与第一氧化物层中所使用的氧化物的反应性的氧化物。例如，当 K 作为催化剂层中的活性成分负载时，理想的是使用这样的氧化物：在将负载有 K 的催化剂在 800℃ 下保持 10 小时后，与 K 反应的反应率为 30 % 或以下。

当活性成分是碱金属时，与活性成分具有低反应性的氧化物的优选实例包括氧化物如  $\alpha$ -氧化铝、 $\theta$ -氧化铝、 $\gamma$ -氧化铝、氧化锆、氧化钇、二氧化铈和尖晶石，多种这些化合物的复合氧化物以及陶瓷如碳化硅和氮化硅。特别理想的是使用至少一种选自 Al、Zr、Ce 和 Y 的金属的氧化物。第二氧化物层可仅由这些氧化物构成，或由这些氧化物与其它氧化物混合构成。混合的其它氧化物的含量理想地为 40 重量 % 或以下。当其它氧化物的含量超过这一范围时，则活性成分向第一氧化物层的迁移可能几乎不受抑制。

第二氧化物层的理想厚度为 40 $\mu$ m 或以下。厚度超过 40 $\mu$ m 的第二氧化物层不是优选的，这是因为第二氧化物层的性能影响整个催化剂的性能，结果导致净化性能下降和压力损失增加。另一方面，第二氧化物层的厚度优选至少为 5 $\mu$ m。当第二氧化物层的厚度低于 5 $\mu$ m 时，则第二氧化物层几乎不抑制活性成分向第一氧化物层的迁移，且到达载体基材的活性成分的

量较大。

例如通过用与活性成分具有低反应性的氧化物粉末洗涂第一氧化物层，然后煅烧施涂后的第一氧化物层而在第一氧化物层表面上形成第二氧化物层。在这种情况下，可通过控制施涂的氧化物粉末的粒径和量形成具有所需厚度的第二氧化物层。氧化物粉末的粒径优选为  $5\mu\text{m}$  或以下，这是因为当氧化物粉末的粒径超过  $5\mu\text{m}$  时，几乎得不到致密的第二氧化物层，活性成分容易穿过第二氧化物层的孔。

煅烧温度理想地为  $600-1500^{\circ}\text{C}$ 。如果在  $600^{\circ}\text{C}$  以下煅烧，则几乎得不到致密的第二氧化物层，活性成分容易穿过孔。当用堇青石作为载体基材时，煅烧温度的上限优选设定在  $1500^{\circ}\text{C}$ ，这是因为堇青石最大耐受  $1500^{\circ}\text{C}$  的温度。

第二氧化物层在第一氧化物表面上的形成也可通过与形成第一氧化物层相同的酸碱反应来进行，还可通过 PVD 法或 CVD 法来进行。

尽管贵金属可负载在第一氧化物层和第二氧化物层中的至少一层上，但到达第一氧化物层或第二氧化物层的废气的比率非常低且负载的贵金属对净化几乎不起作用。因此，从成本的角度，理想的是第一氧化物层和第二氧化物层都不含有贵金属。

催化剂层在第二氧化物层上的形成可以按与催化剂层在常规载体基材上形成相同的方式进行，例如通过用多孔氧化物粉末洗涂在其上面具有第一氧化物层和第二氧化物层的载体基材，煅烧施涂后的载体基材，通过吸附负载法、浸渍负载法或类似方法在其上面至少负载贵金属和活性成分。

第一氧化物层和第二氧化物层各自的厚度理想地为  $50\mu\text{m}$  或以下。当第一氧化物层、第二氧化物层和催化剂层的总厚度超过  $150\mu\text{m}$  时，则蜂窝状孔的开孔面积较小，压力损失较大，这可能损害发动机功率。催化剂层要求具有  $50-100\mu\text{m}$  的厚度，此时负载的贵金属和活性成分的量 and 密度大致与常规催化剂相同。因此，第一氧化物层和第二氧化物层的总厚度优选为  $100\mu\text{m}$  或以下。

应该指出的是，本发明的净化废气用催化剂仅仅要求催化剂层中包括

活性成分，并用作  $\text{NO}_x$  吸附还原型催化剂、 $\text{NO}_x$  吸附催化剂、三元催化剂和氧化催化剂等。

本发明的净化废气用催化剂的优点在于，该催化剂可可靠地抑制由与活性成分的反应导致的载体基材强度的降低，并因而获得改进的耐久性。

### 附图简述

图 1 为本发明实施例的催化剂的结构横截面图。

图 2 为耐久试验后的实施例与对比例的催化剂的热膨胀系数曲线。

### 优选实施方案的详细描述

现在，本发明将参照实施例和对比例进行具体描述。

#### 实施例 1

图 1 表示本发明的净化废气用催化剂。该净化废气用催化剂包含蜂窝状整体式基材 1，该基材由堇青石( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )组成；第一氧化物层 2，它厚约  $20\mu\text{m}$ ，形成在整体式基材 1 的表面上并由  $\text{SiO}_2$  构成；第二氧化物层 3，它厚约  $30\mu\text{m}$ ，形成在第一氧化物层 2 的表面上并由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成；和催化剂层 4，它厚约  $100\mu\text{m}$ ，形成在第二氧化物层 3 的表面上并通过将 Pt 和 K 负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上而形成。下文将描述生产这种净化废气用催化剂的方法而不再给出本发明的详细描述。

首先，制备由堇青石( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )构成的蜂窝状整体式基材 1，并用  $\text{SiO}_2$  粉末浆液洗涂。在  $250^\circ\text{C}$  下干燥后，将施涂后的整体式基材 1 在空气中于  $300^\circ\text{C}$  下煅烧 2 小时，从而形成第一氧化物层 2。第一氧化物层 2 的形成量为 20 克/升整体式基材 1，平均厚度为  $20\mu\text{m}$ 。

其次，将具有第一氧化物层 2 的整体式基材 1 用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末浆液洗涂，在  $250^\circ\text{C}$  下干燥，然后在空气中于  $300^\circ\text{C}$  下煅烧 2 小时，从而形成第二氧化物层 3。第二氧化物层 3 的形成量为 20 克/升整体式基材 1，平均厚度为  $30\mu\text{m}$ 。

接下来，将具有第二氧化物层 3 的整体式基材 1 用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末浆液洗涂，在  $250^\circ\text{C}$  下干燥，然后在空气中于  $300^\circ\text{C}$  下煅烧 2 小时，从而形成涂层。该涂层的形成量为 270 克/升整体式基材 1，平均厚度为  $100\mu\text{m}$ 。制备

一定浓度的硝酸二硝基二胺铂(dinitrodiammine platinum nitrate)溶液, 将具有涂层的整体式基材 1 浸入其中, 并从该溶液中取出, 然后在 500℃下煅烧 2 小时, 从而负载上 Pt。负载的 Pt 量为 0.1g/升整体式基材 1。接下来, 用一定量的一定浓度的硝酸钾水溶液浸渍负载有 Pt 的整体式基材 1, 在 250℃下干燥 20 分钟, 在 500℃下煅烧 30 分钟, 从而负载上 K。负载的 K 量为 0.3 摩尔/升整体式基材 1。这样就形成了催化剂层 4。

### 实施例 2

通过使用  $P_2O_5$  粉末代替  $SiO_2$  粉末, 形成第一氧化物层 2, 其形成量为 20g/升整体式基材 1, 平均厚度为 20 $\mu m$ 。然后以与实施例 1 相同的方式形成第二氧化物层 3 和催化剂层 4。

### 实施例 3

通过以与实施例 1 相同的方式形成第一氧化物层 2, 但使用  $W_2O_5$  粉末代替  $SiO_2$  粉末, 其形成量为 20g/升整体式基材 1, 平均厚度为 20 $\mu m$ 。然后以与实施例 1 相同的方式形成第二氧化物层 3 和催化剂层 4。

### 对比例 1

以与实施例 1 相同的方式形成该对比例, 但不形成第一氧化物层 2。形成第二氧化物层 3, 其形成量为 20g/升整体式基材 1, 其平均厚度与实施例 1 的第一氧化物层 2 和第二氧化物层 3 的总厚度相同。

### 实验与评价

将每种上述催化剂置于发动机台架中, 在 750℃的催化剂床温度下从 2.0 升排气量的汽油机中以 80000h<sup>-1</sup> 的空速引入呈化学计量气氛的废气, 进行耐久试验, 为时 50 小时。然后测定每种催化剂的整体式基材 1 的热膨胀系数。结果表示在图 2 中。

图 2 表明对比例 1 的催化剂比各实施例的催化剂具有更高的热膨胀系数, 即更低的耐热冲击性和更低的强度。各实施例的催化剂具有较小的热膨胀系数, 在耐热冲击性和强度方面极好, 甚至在耐久试验以后亦是如此。这一优点显然是由于第一氧化物层 2 的存在。应该指出, 甚至在耐久试验以后, 各实施例的催化剂的热膨胀系数仍旧大致与单独的整体式基材 1 相

同。这证实了在整体式载体基材的各组分和 K 之间几乎没有反应发生。

尽管现在没有全面描述本发明，但对本领域熟练技术人员显而易见的是，在不背离包括后附权利要求书在内所记载的本发明实质和范围的情况下，可对本发明作各种改变和修改。

图1

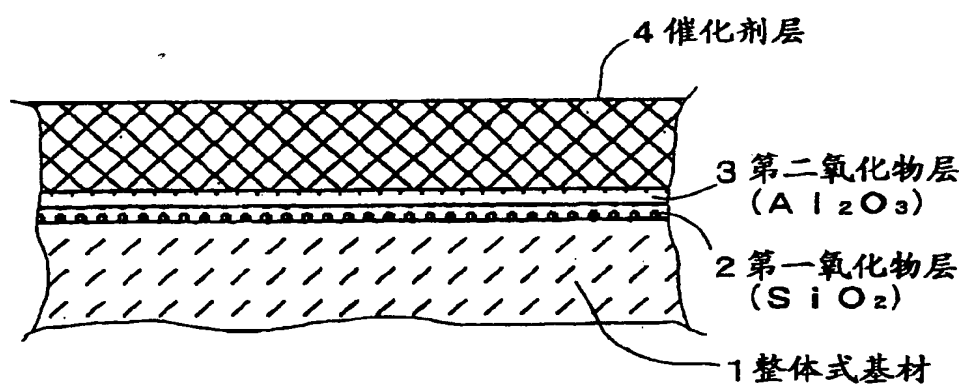


图2

